

## PATENT COOPERATION TREATY



PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OKADA, Kazuhiko  
Halifax Kudan Building 4F  
4-4, Kudan-Minami 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 102-0074  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 16 February 1998 (16.02.98)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 97135	International application No. PCT/JP98/00442

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (for all designated States except US)  
SATO, Hideharu et al (for US)

International filing date : 03 February 1998 (03.02.98)  
Priority date(s) claimed : 04 February 1997 (04.02.97)  
04 February 1997 (04.02.97)  
08 July 1997 (08.07.97)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 13 February 1998 (13.02.98)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
National : CA, US

## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase;  
☒ confirmation of precautionary designations;  
☐ requirements regarding priority documents.

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: M. Sakai Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

**INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE**

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS**

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

**REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS**

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents the following is recalled.

Where the priority of an earlier national (i.e., national or regional) application is claimed, the applicant must submit a copy of the said national application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date (Rule 17.1).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit.

It is recalled that, where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau before the expiration of the 16-month time limit, or if the request to the receiving Office to transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) before the expiration of this time limit, any designated State may disregard the priority claim.

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OKADA, Kazuhiko  
Halifax Kudan Building 4F  
4-4, Kudan-Minami 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 102-0074  
JAPON

受付日

98.4.20

岡田 隆雄 氏 宛

Date of mailing (day/month/year) 09 April 1998 (09.04.98)		IMPORTANT NOTIFICATION	
Applicant's or agent's file reference 97135			
International application No. PCT/JP98/00442	International filing date (day/month/year) 03 February 1998 (03.02.98)	Priority date (day/month/year) 04 February 1997 (04.02.97)	
Applicant MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al			

The applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to the following application(s):

<u>Priority application No.</u>	<u>Priority date:</u>	<u>Priority country:</u>	<u>Date of receipt of priority document:</u>
9/21443	04 Feb 1997 (04.02.97)	JP	08 Apr 1998 (08.04.98)
9/21444	04 Feb 1997 (04.02.97)	JP	08 Apr 1998 (08.04.98)
9/182117	08 Jul 1997 (08.07.97)	JP	08 Apr 1998 (08.04.98)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:  
OKADA, Kazuhiko  
Halifax Kudan Building 4F  
4-4, Kudan-Minami 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 102-0074  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 06 August 1998 (06.08.98)		
Applicant's or agent's file reference 97135		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP98/00442	International filing date (day/month/year) 03 February 1998 (03.02.98)	Priority date (day/month/year) 04 February 1997 (04.02.97)
Applicant MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
CA,EP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 06 August 1998 (06.08.98) under No. WO 98/34291

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00442

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP, 10-3922, A (Nippon Carbon Co., Ltd.), January 6, 1998 (06. 01. 98), Claims 1 to 3 ; column 4, lines 7 to 38 (Family: none)	1-3
Y	JP, 7-235294, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claims 1, 2 ; column 5, line 17 to column 6, line 48 ; Fig. 9 (Family: none)	1-3
Y A	JP, 5-94838, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), April 16, 1993 (16. 04. 93), Claim 1 ; column 4, lines 32 to 47 ; column 5, line 33 to column 7, line 4 (Family: none)	1-4 5-8
A	JP, 8-339805, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), December 24, 1996 (24. 12. 96), Table 1 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
April 28, 1998 (28. 04. 98)Date of mailing of the international search report  
May 12, 1998 (12. 05. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00442

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 8-339798, A (Nisshinbo Industries, Inc.), December 24, 1996 (24. 12. 96), Claims 1 to 8, 18 ; column 4, line 2 to column 6, line 10 (Family: none)	4 5-8
Y A	JP, 6-20690, A (Toray Industries, Inc.), January 28, 1994 (28. 01. 94), Claims 1 to 7 ; column 2, line 18 to column 3, line 9 (Family: none)	4 5-8
Y A	JP, 5-217604, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), August 27, 1993 (27. 08. 93), Column 3, lines 11 to 34 ; column 8, line 2 to column 9, line 30 (Family: none)	4 5-8

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum)

97135

**Box No. I TITLE OF INVENTION**

LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

**Box No. II APPLICANT**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

**Mitsubishi Chemical Corporation**

**5 - 2, Marunouchi 2-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 100 - 0005 Japan**

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

**(03)3283-6111**

Facsimile No.

**(03)3283-6984**

Teleprinter No.

**BISICH J24901**

State (i.e. country) of nationality:

**JAPAN**

State (i.e. country) of residence:

**Japan**

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☒ all designated States except  
the United States of America

☐ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

**Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

**SATO Hideharu**

**c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
Tsukuba Research Center  
3 - 1, Chuo 8 - chome, Amicho, Inashiki - gun,  
Ibaraki 300 - 0332 Japan**

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box  
is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

**Japan**

State (i.e. country) of residence:

**JAPAN**

This person is applicant  
for the purposes of:

☐ all designated  
States

☐ all designated States except  
the United States of America

☒ the United States  
of America only

☐ the States indicated in  
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

**Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

**OKADA Kazuhiko**

**Halifax Kudan Bldg. 4F, 4 - 4,  
Kudan - Minami 2 - chome,  
Chiyoda - ku, Tokyo 102 - 0074 Japan**

Telephone No.

**(03)5275-3533**

Facsimile No.

**(03)5210-7189**

Teleprinter No.

☐ Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.</i>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>YAMAGUCHI Shouji</b></p> <p><b>c/o Mitsubishi Chemical Corporation,</b>  <b>Tsukuba Research Center</b>  <b>3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,</b>  <b>Ibaraki 300-0332 Japan</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (i.e. country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (i.e. country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>HAYASHI Manabu</b></p> <p><b>c/o Mitsubishi Chemical Corporation,</b>  <b>Tsukuba Research Center</b>  <b>3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,</b>  <b>Ibaraki 300-0332 Japan</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (i.e. country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (i.e. country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>NISHIOKA Keiko</b></p> <p><b>c/o Mitsubishi Chemical Corporation,</b>  <b>Tsukuba Research Center</b>  <b>3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,</b>  <b>Ibaraki 300-0332 Japan</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (i.e. country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (i.e. country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p>Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)</p> <p><b>FUJII Hiromi</b></p> <p><b>c/o Mitsubishi Chemical Corporation,</b>  <b>Tsukuba Research Center</b>  <b>3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,</b>  <b>Ibaraki 300-0332 Japan</b></p>	<p>This person is:</p> <p><input type="checkbox"/> applicant only</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor</p> <p><input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)</p>
State (i.e. country) of nationality: <b>JAPAN</b>	State (i.e. country) of residence: <b>JAPAN</b>
<p>This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box</p>	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.</p>	



## Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS

If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

SATO Nariaki

c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
Tsukuba Research Center  
3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
Ibaraki 300-0332 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

JAPAN

State (i.e. country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg                                |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia                               | <input type="checkbox"/> LV Latvia                                    |
| <input type="checkbox"/> AT Austria                               | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova                       |
| <input type="checkbox"/> AU Australia                             | <input type="checkbox"/> MG Madagascar                                |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan                            | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina                |   |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                              | <input type="checkbox"/> MN Mongolia                                  |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria                              | <input type="checkbox"/> MW Malawi                                    |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil                                | <input type="checkbox"/> MX Mexico                                    |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                               | <input type="checkbox"/> NO Norway                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                     | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand                               |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> PL Poland                                    |
| <input type="checkbox"/> CN China                                 | <input type="checkbox"/> PT Portugal                                  |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba                                  | <input type="checkbox"/> RO Romania                                   |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic                        | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation                        |
| <input type="checkbox"/> DE Germany                               | <input type="checkbox"/> SD Sudan                                     |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark                               | <input type="checkbox"/> SE Sweden                                    |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia                               | <input type="checkbox"/> SG Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> ES Spain                                 | <input type="checkbox"/> SI Slovenia                                  |
| <input type="checkbox"/> FI Finland                               | <input type="checkbox"/> SK Slovakia                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom                        | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan                                |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia                               | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                              |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary                               | <input type="checkbox"/> TR Turkey                                    |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                                | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago                       |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland                               | <input type="checkbox"/> UA Ukraine                                   |
| <input type="checkbox"/> JP Japan                                 | <input type="checkbox"/> UG Uganda                                    |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya                                 | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America       |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan                            |   |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan                                |
|   | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam                                  |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea                     |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakstan                             |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia                           |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka                             |   |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia                               |   |
| <input type="checkbox"/> LS Lesotho                               |   |
| <input type="checkbox"/> LT Lithuania                             |   |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) of

The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		Further priority claims are indicated in the Supplemental Box <input type="checkbox"/>	
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:			
Country (in which, or for which, the application was filed)	Filing Date (day/month/year)	Application No.	Office of filing (only for regional or international application)
item (1) Japan	04. 02. 97	9-21443	
item (2) Japan	04. 02. 97	9-21444	
item (3) Japan	08. 07. 97	9-182117	
<p>Mark the following check-box if the certified copy of the earlier application is to be issued by the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office (a fee may be required):</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s): (1) (2) (3)</p>			
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>			
<p>Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA / JP</p> <p>Earlier search Fill in where a search (international, international-type or other) by the International Searching Authority has already been carried out or requested and the Authority is now requested to base the international search, to the extent possible, on the results of that earlier search. Identify such search or request either by reference to the relevant application (or the translation thereof) or by reference to the search request:  Country (or regional Office):                      Date (day/month/year):                      Number:</p>			
<b>Box No. VIII CHECK LIST</b>			
<p>This international application contains the following number of sheets:</p> <p>1. request : 5 sheets  2. description : 23 sheets  3. claims : 2 sheets  4. abstract : 1 sheets  5. drawings : 0 sheets    Total : 31 sheets</p>		<p>This international application is accompanied by the item(s) marked below:</p> <p>1. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney                      5. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet  2. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney                      6. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganisms  3. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature                      7. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing (diskette)  4. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):                      8. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): Request for the Priority Documents</p>	
Figure No. _____ of the drawings (if any) should accompany the abstract when it is published.			
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>			
<p>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">OKADA Kazuhiko</p>			

For receiving Office use only	
<p>1. Date of actual receipt of the purported international application:</p> <p>3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:</p> <p>4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):</p> <p>5. International Searching Authority specified by the applicant: ISA / JP</p>	<p>2. Drawings:</p> <p><input type="checkbox"/> received:</p> <p><input type="checkbox"/> not received:</p> <p>6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid</p>

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 97135	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 98/00442	国際出願日 (日.月.年) 03.02.98	優先日 (日.月.年) 04.02.97	
出願人(氏名又は名称) 三菱化学株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H 01 M 4/58, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, C 01 B 31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H 01 M 4/58, H 01 M 4/02, H 01 M 10/40, C 01 B 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、Y	J P, 10-3922, A (日本カーボン株式会社), 6. 1月. 1998 (06. 01. 98), 請求項1-3, 第4欄第7-38 行 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P, 7-235294, A (松下電器産業株式会社), 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 請求項1-2, 第5欄第17行- 第6欄第48行、第9図 (ファミリーなし)	1-3
Y A	J P, 5-94838, A (三菱油化株式会社), 16. 4月. 1 993 (16. 04. 93), 請求項1, 第4欄第32-47行, 第5欄第33行-第7欄第4行 (ファミリーなし)	1-4 5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 K

9 1 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-339805, A (三菱化学株式会社), 24. 12月 . 1996 (24. 12. 96), 表1 (ファミリーなし)	1-8
Y A	J P, 8-339798, A (日清紡績株式会社), 24. 12月 . 1996 (24. 12. 96), 請求項1-8, 18, 第4欄第 2行-第6欄第10行 (ファミリーなし)	4 5-8
Y A	J P, 6-20690, A (東レ株式会社), 28. 1月. 199 4 (28. 01. 94), 請求項1-7, 第2欄第18行-第3 欄第9行 (ファミリーなし)	4 5-8
Y A	J P, 5-217604, A (三菱油化株式会社), 27. 8月. 1993 (27. 08. 93), 第3欄第11-34行, 第8欄第 2行-第9欄第30行 (ファミリーなし)	4 5-8

特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号

国際出願日

(受付印)

出願人又は代理人の書類記号  
(希望する場合、最大12字)

97135



第 I 欄 発明の名称

リチウムイオン二次電池

第 II 欄 出願人

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

三菱化学株式会社

Mitsubishi Chemical Corporation

〒100-0005 日本国東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

5-2, Marunouchi 2-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan

☐ この欄に記載した者は、  
発明者でもある。

電話番号:

(03)3283-6111

ファクシミリ番号:

(03)3283-6984

加入電話番号:

BISICH J24901

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☒ 米国を除くすべての指定国

☐ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

佐藤 秀治

SATO Hideharu

〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社 筑波研究所内

c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
Tsukuba Research Center

3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
Ibaraki 300-0332 Japan

この欄に記載した者は  
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
(ここに記入を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が就章に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人

☐ 共通の代表者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

9792 弁理士 岡田 数彦

OKADA Kazuhiko

〒102-0074 日本国東京都千代田区九段南二丁目4番4号

ハリファックス九段ビル4階

Halifax Kudan Bldg. 4F, 4-4, Kudan-Minami 2-chome,  
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0074 Japan

電話番号:

(03)5275-3533

ファクシミリ番号:

(03)5210-7189

加入電話番号:

☐ 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記欄内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

## 第Ⅲ欄の続き その他の出願人又は発明者

この続票を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

山口 祥司 YAMAGUCHI Shouji  
 〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社 筑波研究所内  
 c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
 Tsukuba Research Center  
 3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
 Ibaraki 300-0332 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
 (ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

林 学 HAYASHI Manabu  
 〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社 筑波研究所内  
 c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
 Tsukuba Research Center  
 3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
 Ibaraki 300-0332 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
 (ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

西岡 圭子 NISHIOKA Keiko  
 〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社 筑波研究所内  
 c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
 Tsukuba Research Center  
 3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
 Ibaraki 300-0332 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
 (ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

藤井 裕美 FUJII Hiromi  
 〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 三菱化学株式会社 筑波研究所内  
 c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
 Tsukuba Research Center  
 3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
 Ibaraki 300-0332 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
 (ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国☒ その他の出願人又は発明者が他の続票に記載されている。



## 第 III 欄の続き その他の出願人又は発明者

この続票を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

佐藤 成昭

SATO Nariaki

〒300-0332 日本国茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社 筑波研究所内c/o Mitsubishi Chemical Corporation,  
Tsukuba Research Center3-1, Chuo 8-chome, Amicho, Inashiki-gun,  
Ibaraki 300-0332 Japanこの欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の続票に記載されている。

## 第Ⅴ欄 国の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う（該当する□にレ印を付すこと：少なくとも1つの□にレ印を付すこと）。

## 広域特許

- ☐ **AP ARIPO特許**：KE ケニア Kenya, LS レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, SD スーダン Sudan, SZ スワジランド Swaziland, UG ウガンダ Uganda, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EA ユーラシア特許**：AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギスタン Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakstan, MD モルドヴァ Republic of Moldova, RU ロシア連邦 Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☒ **EP ヨーロッパ特許**：AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **OA OAPI特許**：BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベニン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI 象牙海岸 Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, ML マリ Mali, MR モリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャード Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国（他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する）

## 国内特許（他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する）

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> アルバニア Albania                                       | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> ラトヴィア Latvia   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> アルメニア Armenia                                       | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> モルドヴァ Republic of Moldova                                |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> オーストリア Austria                                      | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> マダガスカル Madagascar  |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> オーストラリア Australia                                   | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> マケドニア旧ユーゴスラヴィア The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> アゼルバイジャン Azerbaijan                                 | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> モンゴル Mongolia  |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina                 | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> マラウイ Malawi  |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> バルバドス Barbados                                      | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> メキシコ Mexico  |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> ブルガリア Bulgaria                                      | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> ノールウェー Norway  |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> ブラジル Brazil   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NZ</b> ニュー・ジーランド New Zealand                         |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> ベラルーシ Belarus                                       | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> ポーランド Poland   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> カナダ Canada                               | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> ポルトガル Portugal   |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> ルーマニア Romania  |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> 中国 China  | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> ロシア連邦 Russian Federation                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> キューバ Cuba   | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> スーダン Sudan   |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> チェッコ Czech Republic                                 | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> スウェーデン Sweden  |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> ドイツ Germany   | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> シンガポール Singapore   |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> デンマーク Denmark                                       | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> スロヴェニア Slovenia  |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> エストニア Estonia                                       | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> スロヴァキア Slovakia  |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> スペイン Spain  | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> タジキスタン Tajikistan  |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> フィンランド Finland                                      | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> トルクメニスタン Turkmenistan                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> 英国 United Kingdom                                   | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> トルコ Turkey   |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> グルジア Georgia  | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago                           |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> ハンガリー Hungary                                       | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> ウクライナ Ukraine  |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> イスラエル Israel  | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> ウガンダ Uganda  |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> アイスランド Iceland                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> 米国 United States of America                   |
| <input type="checkbox"/> <b>JP</b> 日本 Japan  | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> ウズベキスタン Uzbekistan                                       |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> ケニア Kenya   | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> ヴィエトナム Viet Nam  |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> キルギスタン Kyrgyzstan                                   |   |
| <input type="checkbox"/> <b>KR</b> 韓国 Republic of Korea                                |   |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> カザフスタン Kazakstan                                    |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> セントルシア Saint Lucia                                  |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> スリ・ランカ Sri Lanka                                    |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LR</b> リベリア Liberia  |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LS</b> レソト Lesotho   |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LT</b> リトアニア Lithuania                                     |   |
| <input type="checkbox"/> <b>LU</b> ルクセンブルグ Luxembourg                                  |   |

以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定（国内特許のために）するためのものである

☐

☐

☐

☐

☐

出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる全ての国の指定を行う。

ただし、☐ の国の指定を除く。  
出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15ヶ月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。（指定の確認は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15ヶ月以内に受理官庁へ提出されなければならない。）

## 第Ⅵ 欄 優先権主張

他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている ☐

下記の先の出願に基づき優先権を主張する

国名 (その国において又はその国について先の出願がされた)	先の出願の出願日 (日、月、年)	先の出願の出願番号	先の出願を受理した官庁名 (広域出願又は国際出願の場合のみ記入)
(1) 日本国 Japan	04. 02. 97	平成9年特許願 第21443号	
(2) 日本国 Japan	04. 02. 97	平成9年特許願 第21444号	
(3) 日本国 Japan	08. 07. 97	平成9年特許願 第182117号	

先の出願の認証原本が、本件国際出願の受理官庁（日本国特許庁）で発行される場合であって、優先権書類送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の□にレ印を付すこと。

☒ 上記( )の番号の先の出願のうち、次の( )の番号のものについては、出願書類の認証原本を (1) (2) (3) 作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。

## 第Ⅶ 欄 国際調査機関

国際調査機関 (ISA) の選択

ISA / JP

先の調査 上記国際調査機関による別の調査（国際・国際型又はその他）が既に実施又は請求されており、可能な限り当該調査の結果を今回の国際調査の基礎とすることを請求する場合に記入する。先の調査に関連する出願（若しくはその翻訳）又は関連する調査請求を表示することにより、当該先の調査又は請求を特定する。

国名（又は広域官庁）

出願日（日、月、年）

出願番号

## 第Ⅷ 欄 照合欄

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

1. 願書	5	枚
2. 明細書	23	枚
3. 請求の範囲	2	枚
4. 要約書	1	枚
5. 図面	0	枚
合計	31	枚

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

- |  |   |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状 | 5. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙                      |
| 2. <input type="checkbox"/> 包括委任状の写し                 | <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面         |
| 3. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書             | <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面            |
| 4. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第Ⅵ欄の( )の番号を記載する） | 6. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物に関する書面                           |
|  | 7. <input type="checkbox"/> スクレオチド及び/又はアミノ酸配列リスト（フレキシブルディスク）        |
|  | 8. <input checked="" type="checkbox"/> その他（例えば、優先権書類送付請求書と具体的に記載する） |

優先権書類送付請求書

要約書とともに公表する図として 第 \_\_\_\_\_ 図 を提示する（図面がある場合）

## 第Ⅸ 欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

岡 田 数 彦



印

## 受理官庁記入欄

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

2. 図面

3. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であって

☐ 受理された

その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）

☐ 不足図面がある

4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された  
国際調査機関

ISA / JP

6. ☐調査手数料未払いにつき、国際調査機関に  
調査用写しを送付していない

## 国際事務局記入欄

記録原本の受理の日

P C T

手数料計算用紙

願書附属書

受理官庁記入欄

国際出願番号

出願人又は代理人の書類記号

97135

受理官庁の日付印

出願人

三菱化学株式会社

## 所定の手数料の計算

1. 及び2. 特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律（国内法）  
第18条第1項第1号の規定による手数料（注1）  
（送付手数料【T】及び調査手数料【S】の合計）

95,000 円 T+S

## 3. 国際手数料（注2）

## 基本手数料

国際出願に含まれる用紙の枚数 31 枚

最初の30枚まで .....

55,000 円 b1

1 × 1,300 =

1,300 円 b2

30枚を超える用紙の枚数 用紙1枚の手数料

b1及びb2に記入した金額を加算し、合計額をBに記入

56,300 円 B

## 指定手数料

国際出願に含まれる指定数（注3） 3

3 × 12,700 =

38,100 円 D

支払うべき指定手数料  
の数（上限は11）  
（注4）

1 指定当たり  
の手数料  
（円）

B及びDに記入した金額を加算し、合計額をIに記入.....

94,400 円 I

## 4. 納付すべき手数料の合計

T+S及びIに記入した金額を加算し、合計額を合計に記入

189,400 円

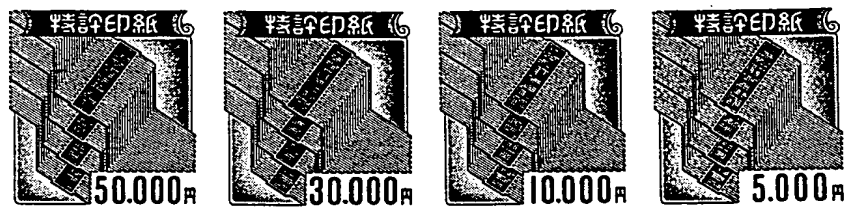
合 計

（注1）送付手数料及び調査手数料については、合計金額を特許印紙をもって納付しなければならない。

（注2）国際手数料については、受理官庁である日本国特許庁の長官が告示する国際事務局の口座への振込みを証明する書面を提出することにより納付しなければならない。

（注3）願書第V欄でレ印を付した□の数。

（注4）指定数を記入する。ただし、11指定以上は一律11とする。



送付手数料・調査手数料

95,000円

~~預金払戻請求書 預金口座振替による振込受付書(兼手数料受取書)~~  
振込金受取書(兼手数料受取書)

未収	待記	一括 契約	後取り明細	領収済	消費税込手数料
				現・振	4716

ご依頼日 年 月 日

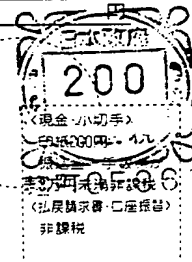
(注) 消費税が含まれています。

お振込先銀行 支店	口座番号	お受取人	金額	振込手数料
1 東京三菱 内幸町 (店番) ①	1. 当 2. 当 3. 貯 4. 貯 5. 貯 6. 貯 7. 貯 8. 貯 9. 貯 0 4 7 3 2 8 6	フリガナ WIPO-PCT-GENEVA 様	百万 千 円 ¥ 9 4 4 0 0	100 200 400
2 東京三菱 (店番)		フリガナ 様	百万 千 円	100 200 400
お受取人てんわ (市外局番) 局 番				
ご依頼人 フリガナ 岡田数彦様				
おなまえ 岡田国際特許事務所 岡田数彦様				
おところ ご連絡先てんわ(市外局番 03 ) 5275 局3533 番 〒102 東京都千代田区九段南2-4-4 ハリファックス九段ビル4階				
合計			このお振り込みは、 翌営業日のご送金と させていただきますので ご了承ください。	
			小切手等	円
				円
				円
				円

- 振込先銀行へは、受取人名のほか預金種目・口座番号を通知します。受取人名等はカナ文字により送信します。
- 振込依頼書に記載相違等の不備があった場合には、照会等のために振込が遅延したり、振込ができないことがあります。
- 通信機器、回線の障害または郵便物の遅延等やむを得ない事由によって、振込が遅延することがありますのでご了承ください。
- ご指定の口座から預金を払戻して振込む場合、その払戻しができないときは振込ができませんのでご注意ください。

- この振込受付書は、振込ができない場合などには無効となりますので、ご依頼人が大切に保管してください。
- 上記の小切手等が不渡りとなったときは、その金額の振込を取消し、小切手等は権利保全の手続きをしないで、当店において返却します。

ご利用くださいまして、  
ありがとうございました。



株式会社 東京三菱銀行

支店

33230 3/3 B6 96.11.920

基本手数料 56,300円

指定手数料 38,100円

# 委 任 状

1998年2月2日

私儀 弁理士岡田数彦を代理人と定めて下記の権限を委任します。

1. 特許協力条約に基づく国際出願に関する一切の件
2. 上記出願及び指定国の指定を取下げる件
3. 上記出願についての国際予備審査の請求に関する一切の件並びに請求及び選択国の選択を取下げる件

あて名 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 三菱化学株式会社

代表者 三浦 昭



## 明 細 書

## リチウムイオン二次電池

## 5 技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池に関するものであり、詳しくは、高容量であり、しかも、急速充放電特性、充放電電位平坦性およびサイクル特性にも優れたリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 10 背景技術

近年、電子機器の小型化に伴い、二次電池の高容量化が望まれている。そのため、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池に比し、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。その負極材料としては、最初にリチウム金属の使用が試みられた。

15     ところが、リチウムイオン二次電池においては、充放電を繰り返す間にデンドライト状のリチウムが析出し、セパレータを貫通して正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

20     特開昭57-208079号公報には、上記の炭素材料として黒鉛材料が提案されている。リチウムイオン二次電池用の炭素負極材料として、特に、結晶性のよい黒鉛を使用した場合、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である $372\text{mAh/g}$ に近い容量が得られる。しかしながら、黒鉛材料は、電解液に対し活性であるため、初回の充放電時において、皮膜形成や副反応による数十 $\text{mAh/g}$ 以上の不可逆容



量を示すのが一般的である。

ところで、従来より、黒鉛の結晶性の測定手段としてX線回折法が使用されている。この方法は、例えば、異なる焼成温度に基づく炭素材料の物性の相違を観察するには適しているが、黒鉛材料間の相違、特に、高結晶性の黒鉛材料を分類するには不適である。例えば、X線回折法で求められる炭素層面間距離のパラメーター ( $d_{002}$ ) は、高結晶性の黒鉛材料間では3.357~3.360 Åであって殆ど有為差がなく、同じくX線回折法から求められる炭素ベーサル方向の結晶子の大きさを表す ( $L_a$ ) 及び炭素積層方向の結晶子の大きさを表す ( $L_c$ ) は、高結晶性黒鉛の場合、測定限界を超えるため、材料の正確な比較を行うことが出来ない。

一方、黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、カットオフ電位の設定によっては500 mAh/g程度まで大きくすることが可能である。ところが、この場合、リチウムイオン脱ドーブ時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも、充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスがあるため、正極との電位差が取り難く、その結果、大容量かつ大電力の電池が得られないという問題がある。また、初回充放電時に大きな容量損失を招くことも問題であり、更に、急速充電時に著しい容量低下を引き起こすことも判明している。

一方、 $\text{LiNiO}_2$  は、これまで正極活物質として広く使用されてきた  $\text{LiCoO}_2$  に比し、容量や価格、更には、原料物質の埋蔵量の面で優れるため、リチウムイオン二次電池用正極材として期待されている、ところが、この物質は、 $\text{LiCoO}_2$  よりも  $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対する電位が低くいため、負極との電位差が取り難くい。

そこで、 $\text{LiNiO}_2$  の利点を活かすためには、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し、より0Vに近い電位で高容量を発現できる負極材料が必要であると考えられている。

更に、リチウムイオン二次電池の用途、例えば、電気自動車積載用などの用途においては、急速の再充電が必要とされる場合も考えられが、斯かる用途においては、耐レート特性に優れた電極材料が必要がある。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、高容量であり、  
5 しかも、急速充放電特性、充放電電位平坦性およびサイクル特性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意検討した結果、数ある黒鉛材料を実際にリチウムイオン  
10 二次電池用負極として電池に組み、容量評価などの電気化学的諸物性を測定する前に、予め、負極として使用する黒鉛粉体の粒径、BET法比表面積およびラマン分光分析によるラマンパラメーター値の各測定結果から、負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性が予測できることを発見した。

更に、本発明者らは、数多くの黒鉛粉体材料の内、負極容量や高速の充放電  
15 に対する耐レート特性に優れるものは、前記の測定法において一定の範囲内の数値を採るものに限定され、それらの具体例は、(a) 高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、(b) 天然黒鉛、人造黒鉛または膨張黒鉛の2000℃以上での再熱処理品に多く見られることを発見した。

また、本発明者らは、炭素化可能な有機材料で黒鉛性炭素物質の表面を被覆  
20 し、焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理することにより、処理前に比べて高容量発現が可能であり、アモルファス炭素を使用した場合に比し、リチウムドープ及び脱ドープ時の電位の変化が黒鉛の様に $\text{Li}/\text{Li}^+$ の電位に近く、しかも、充放電による電位ヒステリシスを持たず、正極電位との差が取り易いため、初回の充放電サイクルから高い効率を発現でき、更には、レー

ト特性に優れることを発見した。

本発明は、上記の種々の発見に基づき完成されたものであり、その要旨は、次の通りである。

- (1) 正極、非水電解液、セパレーター及びリチウムイオンの充放電が可能な炭素材料を使用した負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記の負極が次の (a) 及び (b) に規定する条件を同時に満足する黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

(a) BET 法比表面積を  $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を  $x$  とした場合、下記の式 (I) で表される領域内に存在する黒鉛材料。

$$y \leq 52 x^{-0.6} \quad (4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25) \dots\dots (I)$$

(b) 波長  $5145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を使用したラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_B$  とした場合、その比である  $R$  値 ( $= I_B/I_A$ ) が  $0.001 \sim 0.2$  の範囲である。

- (2) 上記 (1) の黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎して調製した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

- (3) 黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理して調製した黒鉛材料を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

- (4) 上記 (1) の黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理して調製した黒鉛材料を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明で使用する材料について説明する。

A.黒鉛材料：

黒鉛粉体の種類は、それらの黒鉛の性状が分かっている場合、(1) 高結晶性の天然黒鉛または人造黒鉛、(2) 天然黒鉛、人造黒鉛または膨張黒鉛の2000℃  
5 以上での再熱処理品、(3) これらの黒鉛の高純度精製品が好ましい。

また、黒鉛化可能な原料から黒鉛化により (1) 又は (2) と同等の性能を持つ黒鉛を得る場合は、次の黒鉛化品が挙げられる。

(4) コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭  
10 化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂の群から選ばれる1種以上の有機物を2500℃～3200℃の温度で焼成した黒鉛化品。  
15 (5) 上記(4)の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウムの群から選ばれる少なくとも一種以上の粉  
20 体または薄膜などの触媒の存在下、通常400℃～2500℃、好ましくは1000～2000℃の温度で焼成した黒鉛化品。

上記の他、本発明で規定する前記(a)及び(b)の条件を満足しない黒鉛材料であっても2000～3200℃の温度で再焼成処理することにより、(a)及び(b)の条件を満足し得る様な材料は、使用可能である。

B.黒鉛材料の測定方法：

(i) 先ず、粒径を測定する。粒径の測定には、レーザー回折法、電気抵抗式法、CCD高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できる。そして、平均粒径が $4\sim 40\mu\text{m}$ の範囲の黒鉛粉体を選別する。

5 (ii) 次に、比表面積を測定する。比表面積の測定には、気体分子吸着によるBET法、有機分子吸着法、有機溶媒吸着法が利用できる。そして、上記粒径範囲の黒鉛粉体の中からBET法比表面積が $0.1\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の黒鉛粉体を更に選別する。

10 (iii) 更に、上記の黒鉛粉体中から、BET法比表面積 $y\text{ (m}^2/\text{g)}$ と粒径 $(\mu\text{m})$   $x$ の関係が前記の式 (I) 満足する黒鉛材料を選別する。特に、平均粒径が $4\sim 30\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $0.1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、下記の式 (II) を満足する黒鉛材料が好ましい。

$$y \leq 52 x^{-0.6} \quad (4 \leq x \leq 30, 0.1 \leq y \leq 20) \dots\dots (II)$$

15 (iv) 次に、上記の平均粒径と比表面積の関係を満足する黒鉛材料において、波長 $5145\text{\AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を使用したラマンスペクトル分析を行い、 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、 $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとした場合、その比であるR値 ( $= \text{IB}/\text{IA}$ ) が $0.001\sim 0.2$ の範囲の黒鉛材料を選別する。この際、 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが $14\sim 22\text{cm}^{-1}$ の範囲の黒鉛材料を選別するの  
20 るのが好ましい。

上記のR値は、好ましくは $0.001\sim 0.15$ の範囲、更に好ましくは $0.001\sim 0.07$ の範囲である。

本発明における黒鉛材料において、X線回折による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )は、 $3.38\text{\AA}$ 以下であることが好ましく、 $3.36\text{\AA}$ 以下であることがより好ましい。

また、c軸方向の結晶子の大きさ ( $L_c$ ) は、1000 Å以下であることが好ましい。

特開平7-235294号公報には、上記のR値が0.20以下の黒鉛を使用した場合、ガス発生が顕著になる問題があると記されている。

しかしながら、本発明に従い、前記の平均粒径と比表面積の条件を満足する  
5 黒鉛材料を使用すれば、ガス発生が抑えられ、更に、電解液の選定や電池構造の工夫により、実用上支障の無い電池を得ることが出来る。

また、炭素化可能な有機物で上述の黒鉛材料を被覆し、その被覆体を焼成により炭素化し、粉碎した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を使用すれば、更に好ましい効果が得られる。

10

#### C.「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」:

本発明において「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」とは、炭素化可能な有機物で黒鉛材料を被覆し、その被覆体を焼成により炭素化し、粉碎した物質であり、そして、この物質はリチウムイオンを吸蔵して放出する性質を有する。具  
15 体的には、炭素結晶の層間距離 ( $d_{002}$ ) が3.35~3.39 Åの範囲であり、上記のR値が被覆処理前の黒鉛材料のR値以上、好ましくは0.15~1.0の範囲、更に好ましくは0.2~0.5の範囲である炭素質物の粒子が対象となる。

上記の様な材料は、例えば次の様な材料を使用することにより、容易に得ることが出来る。

20

#### D.「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」調製のための黒鉛材料:

本発明で使用する黒鉛材料の形状としては、球状、板状、繊維状など各種形状が挙げられる。そして、平均粒径が「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の粉碎後の粒径よりも小さい形状が好ましい。特に好ましい形状は、黒鉛材料の平

均粒径または平均長径が「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の平均粒径の20～99%の範囲の形状である。

黒鉛材料の好適な具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、人造黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛粉末およびその精製品、気相成長炭素繊維などの炭素繊維が挙げられる。特に、上述の粒径と比表面積の関係、ラマンR値、半値幅の条件を満足する黒鉛材料が好ましい。

E.「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」調製のための有機材料：

10 本発明においては次の様な有機材料を使用し得る。

(i) 液相で炭素化が進行する有機材料としては、軟ピッチから硬ピッチまでの各種のコールタールピッチ、乾留液化油などの石炭系重質油、常圧残油、減圧残油などの直流系重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油などの石油系重質油が挙げられる。更に、アセナフチレン、デ  
15 カシクレン、アントラセン等の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジン等の窒素含有環状化合物、チオフェン等の硫黄含有環状化合物、アダマンタン等の脂環化合物（但し30 MPa以上の加圧が必要となる）、ビフェニルやテルフェニル等のポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール等の高分子が挙げられる。

20 (ii) 固相で炭素化が進行する有機材料としては、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

F.「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の調製：

前記の鉛材料と有機材料を混合し、通常400～2800℃、好ましくは700～1500℃の温度で焼成した後に粉碎することにより、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」が得られる。「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の平均粒径は、通常4～100  $\mu\text{m}$ 、  
5 好ましくは5～50  $\mu\text{m}$  の範囲である。

焼成や粉碎などの工程を経て最終的に調製された「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」中の黒鉛の含有量は、通常50～99重量%、好ましくは75～99重量%、更に好ましくは90～99重量%の範囲であり、有機材料の焼成物の含有量は、通常1～50重量%、好ましくは1～25重量%、更に好ましくは1～10重量%の範囲である。  
10 る。

上記の粒子の性質としては、X線回折による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が3.36～3.39 Åの範囲、前記のR値が0.15～1.0の範囲、BET法比表面積が0.1～13  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。特に、BET法比表面積の好ましい上限は10  $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましい上限は4  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

15 有機材料の焼成物の含有量が上記の範囲を超える場合は、低電位化および急速充放電特性の改善効果が少なく、また、更なる性能改善のため、後工程として行うことが好ましい酸またはアルカリ処理の効果が顕著に発現しない。

なお、上記の組成範囲は、原料仕込み段階ではなく、最終的な調製段階での値である。そのため、仕込み時には、最終段階での組成比を考慮して原料の配合量を決定する必要がある。こうして調製した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として使用したリチウムイオン二次電池は、被覆処理しない黒鉛負極の場合に比し、高い電池容量の他、優れたレート特性とサイクル特性を示す。  
20



## G.酸性溶液：

本発明において、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するために使用する酸性溶液としては、特に制限されないが、含ハロゲン酸（フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸など）、硫酸、硝酸、酢酸などの無機酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸などの有機酸、これらの酸の混酸、これらの酸の溶液などが挙げられる。また、水の沸点以下の温度で加温した酸溶液なども好ましい。好ましい酸性溶液は塩酸である。酸性溶液の好ましい濃度範囲は5規定以上である。

## H.アルカリ性溶液：

10 本発明において、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するために使用するアルカリ性溶液は、上記と同様に特に制限されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、テトラアルキルアンモニウム、尿素などの溶液、ピリジン、キノリン、キノキサリン、ピペリジン等の有機アミンの溶液などが挙げられる。また、水の沸点以下の温度で加温したアルカリ溶液も好ましい。好ましいアルカリ性溶液はアルカリ金属水酸化物の水溶液である。アルカリ性溶液の好ましい濃度範囲は、例えば、アルカリ金属水酸化物の場合には5規定以上である。

次に、本発明における負極の製造方法について説明する。

20 本発明における負極の製造方法としては、前記の各材料を使用する限り、特に制限されず、例えば次の様な方法を採用することが出来る。また、前述した特定の物性を有さない黒鉛材料であっても、その表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理した場合は、負極として好適に使用することが出来る。

先ず、加熱手段を備えた混合機を使用し、最終組成が前記の範囲内となる様に黒鉛材料と有機材料とを混合し、脱気・脱揮処理を行い、通常400～2000℃で0.1～12時間、好ましくは700～1500℃で0.5～5時間の焼成を行う。その後、得られた焼成物を粉碎して「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を得る。

- 5      次いで、酸性溶液またはアルカリ性溶液に「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を分散させ、好ましくは0.5時間以上1週間以下の間、20～150℃の温度で攪拌、振とう又は超音波を重畳して処理する。

次いで、超純水や蒸留水などで粉体に付着した酸性溶液またはアルカリ性溶液を流去した後に乾燥する。乾燥温度は、通常80～350℃、好ましくは80～150℃の範囲である。この際、材料炭素の構造に変化を及ぼす様な高温までには加熱する必要はない。

- すなわち、本発明におけるリチウムイオン二次電池用負極材料は、改質前の状態で既に表面に非晶質炭素相を具備している。従って、酸性溶液またはアルカリ性溶液で処理して改質した後は、単に、水洗後に80～150℃の温度で乾燥するだけで充分であり、高温で加熱処理する必要がない。

リチウムイオン二次電池においては酸またはアルカリ処理した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」から成る負極は、未処理の「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」から成る負極に比し、より高い電池容量と共により優れたレート特性とサイクル特性を示す。

- 20      次いで、負極材としての上記の黒鉛粉体に結着剤や溶媒などを加えてスラリー状とし、銅箔などの金属製集電体の基板にスラリーを塗布した後に乾燥して電極とする。また、ロール成形や圧縮成形などの方法で電極材料をそのまま電極の形状に成形することも出来る。斯かる電極形成の操作は正極の場合も同様である。

上記の結着剤としては、溶媒に対して安定な高分子が使用される。斯かる高分子の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等  
 5 のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2~12）共重合体などの軟  
 10 質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体などのフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

上記のイオン伝導性を有する高分子としては、次の (i) 及び (ii) の例が挙げ  
 15 られる。

(i) ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物にリチウム塩またはリチウム  
 20 ムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系

(ii) 上記 (i) の系に更にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系

上記の様なイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、通常  $10^{-5}$  S/cm 以上、好ましくは  $10^{-3}$  S/cm 以上である。

黒鉛材料（「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」）と結着剤との混合形式は、各種の形態を採ることが出来る。すなわち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が黒鉛材料の粒子に絡み合う形で混合した形態、または、結着剤の層が黒鉛材料の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。

- 5 黒鉛材料に対する結着剤の混合割合は、通常0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%である。結着剤の使用量が30重量%を超える場合は、電極の内部抵抗が大きくなり、0.1重量%未満の場合は、集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

次に、本発明の二次電池について説明する。

- 10 本発明の二次電池は、上記の様にして得られた負極板と以下に説明する電解液および正極板と、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等とを組み合わせる構成される。

- 15 電池の形状は、特に限定されず、筒型、角型、コイン型などの何れであってもよい。本発明においては、基本的には、セル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット及び封口板と共にかしめて二次電池とする。

- 電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、  
20 テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または、これらの二種類以上の混合溶媒が挙げられる。上記の非水溶媒には、負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で添加してもよい。斯か

る添加剤としては、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等のガスの他、ポリサルファイド $\text{S}_x^{2-}$ 、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート等が挙げられる。

電解液は、上記の非水溶媒に電解質として無機または有機のリチウム塩を添加して調製される。無機のリチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、  
 5  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等が挙げられ、有機のリチウム塩としては、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、0.5～2.0 M程度の濃度となる様に添加される。

また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を使用することも出来る。

10 正極の材料は、特に限定されないが、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵して放出できる金属カルコゲン化合物が好ましい。斯かる金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物、これらの複合酸化物や複合硫化物など  
 15 が挙げられる。これらの中で好ましい化合物は、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2\text{V}_2\text{S}_5\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3\text{VS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ 等である。

また、 $\text{LiMY}_2$  (MはCoやNi等の遷移金属、YはOやS等のカルコゲン化合物)、 $\text{LiM}_2\text{Y}_4$  (MはMn、YはO)、 $\text{WO}_3$ 等の酸化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ 等の硫化物、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$ 等のリン、硫黄化合物、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 等のセ  
 20 レン化合物などを使用することも出来る。

正極は、負極の場合と同様、上記の化合物を結着剤と混合して集電体の上に塗布して調製される。

電解液を保持するためのセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料で構

成される。例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルム等を使用し、上記の電解液を含浸させる。

発明を実施するための最良の形態

- 5 次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

(1) 電極材料の評価方法：

粒径測定は、レーザー回折式粒径評価装置により行い、自動的に算出される平均粒径を評価基準に使用した。

- 10 比表面積は BET1 点法を使用して測定した。

ラマンスペクトル測定は、日本分光「NR-1800」により行い、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を30mWの強度で照射した。ここでは、 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度および $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を測定し、これらから得られる R 値および $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ に存在するピーク  
15 の半値幅である $\Delta\nu$ 値を求めた。

負極充放電容量、高速充放電による耐レート特性および電位-容量曲線測定などの電気化学的測定は以下の様に行った。

- すなわち、結着剤によりシート状に成形した負極材料、セパレーター、電解液を使用し、対極にリチウム金属を使用したコイン電池を作成し、市販の充放  
20 電試験機で評価した。

シート電極は次の様にして調製した。すなわち、電極材料5gにポリフッ化ビニリデン (PVdF) のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えてスラリーとなし、このスラリーを銅箔上に塗布し、80°Cで予備乾燥を行った。そして、得られた試料を直径20 mmの円盤状に打ち抜いた後、110°Cで減圧乾燥し

て電極とした。

得られた電極に対し、電解液が含浸されたポリプロピレン製セパレーターを挟んでリチウム金属電極を対向させ、2016コイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（容量比1:1）に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させて調製した。

基準充放電試験においては、電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が0Vになるまでドーブを行い、電流密度0.33mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドーブを行った。

高速充放電に対する耐レート試験においては、電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が0Vになるまでドーブを行い、それぞれ、電流密度2.8mA/cm<sup>2</sup>及び電流密度5.6mA/cm<sup>2</sup>で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドーブを行った。

容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、初回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量の値の比である初回の効率、第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量および2.8mA/cm<sup>2</sup>と5.6mA/cm<sup>2</sup>での夫々の脱ドーブ容量を平均して評価した。

#### 実施例1～8

まず、入手した黒鉛材料の中から、粒径測定で平均粒径が4～40μmの黒鉛材料を選別した。次いで、上記の粒径範囲の黒鉛材料について、BET比表面積の測定を行い、その比表面積が25m<sup>2</sup>/g以下の粒子を選別した。

最後に、BET法比表面積yと粒径xの関係が前記の式(I)又は(II)の条件を満足する粒子を選別し、リチウムイオン二次電池用炭素負極として使用した。

上記の基準充放電試験を行い、表1及び表2に結果を示す。

#### 比較例1～6

BET法比表面積yと粒径xの関係が前記の式(I)又は(II)の条件を満足し

ない黒鉛粉末を電極材料として使用した以外は、実施例1と同様の基準充放電試験を行った。表1及び表2に結果を示す。

#### 実施例9

実施例6において、黒鉛材料を不活性ガス雰囲気中2000℃で焼成した以外は、  
5 実施例6と同様に負極を作成して評価した。表1及び表2に結果を示す。

#### 実施例10

内容積20Lのステンレスタンク内において、実施例8で使用したのと同様の人  
造黒鉛粉末2.0kgとナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール (EHE ;  
三菱化学 (株) 社製) 1.0kgとを混合した。得られたスラリー状混合物を回分式  
10 加熱炉で不活性雰囲気下にて1100℃まで温度を上昇させ2時間保持した。その後、  
粉碎し、振動式篩いにより、粒径を18~22 $\mu$ mに整え、最終的に7重量%の非晶  
質炭素で表面が被覆された「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を得た。この「非  
晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」をリチウムイオン二次電池用炭素負極として使  
用した以外は、上記の実施例と同様の基準充放電試験を行った。表3に結果を示  
15 す。

#### 実施例11

実施例10において、実施例4で使用したのと同様の人造黒鉛を使用した以外  
は、実施例10と同様に負極を作成して評価した。表3に結果を示す。

#### 比較例7

20 実施例10において、比較例3で使用したのと同様の人造黒鉛を使用した以外  
は、実施例10と同様に負極を作成して評価した。表3に結果を示す。

#### 実施例12

内容積20Lのステンレスタンク内において、人造黒鉛粉末3.0kgとナフサ分  
解時に得られるエチレンヘビーエンドタール (EHE ; 三菱化学 (株) 社製) 1.



0 kg とを混合した。得られたスラリー状混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより脱揮した。次いで、1300℃まで昇温して2時間保持した。その後、粉碎し、振動式篩により、粒径を20～25  $\mu$  m に整えた。次いで、得られた粒子を5規定の塩酸12.5 L 中に投入し、3日間攪拌を行った。その後、塩酸を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。次いで、得られた沈殿物を120℃で加熱乾燥した後、リチウムイオン二次電池用炭素負極として使用した。そして、上記の実施例と同様の基準充放電試験を行った。表4に結果を示す。

#### 10 実施例 13

実施例 12 において、7規定の塩酸を使用した以外は、実施例 12 と同様に負極を作成して評価した。表4に結果を示す。

#### 実施例 14

15 実施例 12 において、5規定の水酸化ナトリウムを使用した以外は、実施例 12 と同様に負極を作成して評価した。表4に結果を示す。

#### 実施例 15

実施例 12 において、13規定の硝酸を使用した以外は、実施例 12 と同様に負極を作成して評価した。表4に結果を示す。

#### 実施例 16

20 実施例 12 において、2.5規定の硫酸を使用した以外は、実施例 12 と同様に負極を作成して評価した。表4に結果を示す。

#### 比較例 8

実施例 12 において、人造黒鉛粉末を酸処理などを行わず、そのまま電極材料として使用した以外は、実施例 12 と同様に負極を作成して評価した。表4に結

果を示す。

#### 比較例 9

実施例 12 で使用したのと同様の人造黒鉛粉末を 5 規定の塩酸 12.5 L 中に投入し、3 日間攪拌を行い、塩酸を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗  
5 滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水の pH が中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物を 120°C で加熱乾燥した後に負極として使用した以外は、上記の実施例と同様の基準充放電試験を行った。表 4 に結果を示す。

#### 比較例 10

実施例 12 で使用したのと同様のエチレンヘビーエンドタール 1.0 kg を回分式  
10 加熱炉で不活性雰囲気下にて 700°C に保ち、1 時間熱処理することにより、脱揮した。次いで、1300°C まで昇温して 2 時間保持した後、粉碎し、振動式篩いにより、粒径を 20~25  $\mu\text{m}$  に整えた。次いで、得られた粒子を 5 規定の塩酸 12.5 L 中に投入し、3 日間攪拌した。その後、塩酸を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水の pH が中性  
15 に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物を 120°C で加熱乾燥した後、負極として使用した以外は、上記の実施例と同様の基準充放電試験を行った。表 4 に結果を示す。

#### 比較例 11

実施例 12 で使用したのと同様のエチレンヘビーエンドタール 1.0 kg を回分式  
20 加熱炉で不活性雰囲気下にて 1300°C に保ち、2 時間熱処理することにより、脱揮した後、粉碎し、振動式篩いにより、粒径を 20~25  $\mu\text{m}$  に整え後、負極として使用した以外は、上記の実施例と同様の基準充放電試験を行った。表 4 に結果を示す。

表 1

	黒鉛種	初回 効率 (%)	ドーブ 容量 (mAh/g)	脱ドーブ 容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)	5.6mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)
実施例1	天然黒鉛	89	365	363	362	334
実施例2	天然黒鉛	91	360	356	350	313
実施例3	天然黒鉛	90	362	360	356	347
実施例4	人造黒鉛	91	348	348	341	285
実施例5	キッシュ黒鉛	90	364	365	368	364
実施例6	人造黒鉛	88	334	349	327	256
実施例7	天然黒鉛	85	339	338	321	206
実施例8	人造黒鉛	89	345	342	330	269
実施例9	人造黒鉛	88	335	345	342	335
比較例1	天然黒鉛	95	320	320	237	106
比較例2	天然黒鉛	91	345	342	314	164
比較例3	人造黒鉛	89	301	299	260	100
比較例4	人造黒鉛	91	303	301	267	75
比較例5	人造黒鉛	81	320	317	312	266
比較例6	人造黒鉛	86	282	280	271	223

表 2

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	R值	$\Delta\nu$ 值 ( $\text{cm}^{-1}$ )
实施例1	17.0	6.1	0.13	17.8
实施例2	14.0	4.9	0.09	19.2
实施例3	12.2	8.8	0.05	19.1
实施例4	24.0	5.0	0.11	20.6
实施例5	14.2	4.9	0.02	20.0
实施例6	7.9	12.9	0.16	21.1
实施例7	6.3	16.1	0.20	21.2
实施例8	17.0	8.9	0.15	22.2
实施例9	8.0	9.8	0.05	20.3
比较例1	40.7	2.4	0.08	20.3
比较例2	19.7	12.1	0.23	22.6
比较例3	18.0	10.3	0.29	24.6
比较例4	14.0	12.8	0.41	25.9
比较例5	6.7	21.1	0.28	25.5
比较例6	9.1	15.6	0.34	26.5

表 3

	処理液	初回 効率 (%)	ドーブ 容量 (mAh/g)	脱ドーブ 容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)	5.6mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)
実施例10	なし	92	350	348	334	300
5 実施例11	なし	92	362	361	348	312
比較例7	なし	92	315	314	280	130

表 4

	処理液	初回 効率 (%)	ドーブ 容量 (mAh/g)	脱ドーブ 容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)	5.6mA/cm <sup>2</sup> 容量 (mAh/g)
10 実施例12	5N塩酸	95	386	384	308	300
実施例13	7N塩酸	94	378	378	379	350
実施例14	5NNaOH	93	356	354	353	326
実施例15	13N硝酸	93	356	354	353	326
15 実施例16	2.5N蔞酸	92	348	346	338	282
比較例8	なし	92	352	350	336	290
比較例9	5N塩酸	94	354	354	298	127
比較例10	5N塩酸	84	222	220	206	184
比較例11	なし	88	215	213	200	168

20

以上の結果から、本発明のリチウムイオン二次電池は、(1) 黒鉛のリチウムイオン吸蔵の理論容量 (372mAh/g) に近いドーブ容量を発現し、(2) 高い脱ドーブ容量および高い初回効率を示すと共に、(3) 2.8mA/cm<sup>2</sup> 及び5.8mA/cm<sup>2</sup> の高速充放電時においても、高い容量を保つことが出来ることが判る。また、

特に、実施例 12 及び 13 に示された本発明のリチウムイオン二次電池は、黒鉛のリチウムイオン吸蔵の理論容量以上のドープ容量と脱ドープ容量を有することが判る。

5

10

15

20

## 請 求 の 範 囲

1. 正極、非水電解液、セパレーター及びリチウムイオンの充放電が可能な炭素材料を使用した負極を備えたりチウムイオン二次電池において、上記の負極  
5 が次の (a) 及び (b) に規定する条件を同時に満足する黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

(a) BET 法比表面積を  $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、粒径 ( $\mu\text{m}$ ) を  $x$  とした場合、下記の式 (I) で表される領域内に存在する黒鉛材料。

$$y \leq 52 x^{-0.6} \quad (4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25) \dots\dots (I)$$

10 (b) 波長  $5145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を使用したラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_B$  とした場合、その比である  $R$  値 ( $= I_B/I_A$ ) が  $0.001 \sim 0.2$  の範囲である。

2. 黒鉛材料が下記の式 (II) で表される領域内に存在する請求の範囲 1 に記載  
15 のリチウムイオン二次電池。

$$y \leq 42 x^{-0.6} \quad (4 \leq x \leq 30, 0.1 \leq y \leq 20) \dots\dots (II)$$

3. 黒鉛材料が次の (c) に規定する条件を満足する請求の範囲 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

(c) 波長  $5145 \text{ \AA}$  のアルゴンイオンレーザー光を使用したラマンスペクトル分析  
20 において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  に存在するピークの半値幅である  $\Delta v$  値の大きさが  $14 \sim 22$  の範囲である。

4. 請求の範囲 1～3 に記載の黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎して調製した「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

5. 黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理して調製した黒鉛材料を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

6. 請求の範囲1〜3に記載の黒鉛材料の表面を炭素化可能な有機材料で被覆し、  
5 焼成、粉碎した後、酸性またはアルカリ性溶液で処理して調製した黒鉛材料を負極として使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

7. 酸性溶液が、フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、硝酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸の群から選ばれる少なくとも1つの酸性溶液である請求の範囲5又は6に記載のリチウムイオン二次電池。

10 8. アルカリ性溶液が、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、テトラアルキルアンモニウム、尿素、ピリジン、キノリン、キノキサリン、ピペリジンの群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含有する溶液である請求の範囲5又は6に記載のリチウムイオン二次電池。



## 要 約 書

正極、非水電解液、セパレーター及びリチウムイオンの充放電が可能な炭素材料を使用した負極を備えたりチウムイオン二次電池において、上記の負極が  
5 次の (a) 及び (b) に規定する条件を同時に満足する黒鉛材料を一種以上含有するリチウムイオン二次電池。

(a) 粒径と比表面積の関係において一定の領域に存在する黒鉛材料。

(b) 所定のラマンスペクトル分析において、 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_A$ 、 $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在するピークの強度を  $I_B$  とし  
10 た場合、その比である  $R$  値 ( $= I_B/I_A$ ) が  $0.001\sim 0.2$  の範囲である。

上記の電池は、高容量であり、しかも、急速充放電特性、充放電電位平坦性およびサイクル特性にも優れる。

優先権書類送付請求書



特許庁長官 殿

1. 国際出願の表示 03.02.98 提出の国際出願

2. 優先権の主張の基礎となる出願の表示

平成9年特許願第21443号

平成9年特許願第21444号

平成9年特許願第182117号

3. 出願人

名 称 三 菱 化 学 株 式 会 社

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

あて名 〒100-0005

日本国東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-0005 JAPAN

国 籍 日本国 Japan

住 所 日本国 Japan

4. 代理人

氏 名 (9792) 弁理士 岡 田 数 彦



OKADA Kazuhiko

あて名 〒102-0074

日本国東京都千代田区九段南二丁目4番4号

ハリファックス九段ビル4階

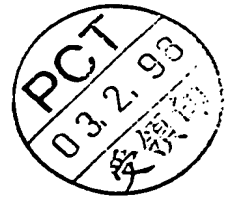
Halifax Kudan Bldg. 4F, 4-4, Kudan-Minami 2-chome,

Chiyoda-ku, Tokyo 102-0074 JAPAN

## 5. 添付書類の目録

平成9年特許願第21443号の優先権証明願	1通
平成9年特許願第21444号の優先権証明願	1通
平成9年特許願第182117号の優先権証明願	1通
委任状	1通

優先権証明願 (PCT)



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成9年特許願第21443号

2. 請求人

識別番号 100097928

住 所 〒102-0074

日本国東京都千代田区九段南二丁目4番4号

ハリファックス九段ビル4階

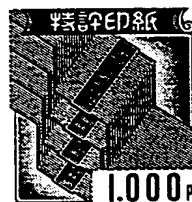
氏 名 弁理士 岡田 数彦

電話番号 03-5275-3533



3. 出願国名

PCT



(1,500円)

# 委 任 状

平成10年2月2日

私は、識別番号100097928（弁理士）岡田 数彦氏を以て代理人として定め、平成9年特許願第21443号、平成9年特許願第21444号及び平成9年特許願第182117号の優先権証明の請求に関する手続きを委任致します。

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 三菱化学株式会社

代表者 三浦 昭



優先権証明願 (PCT)



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成9年特許願第21444号

2. 請求人

識別番号 100097928

住 所 〒102-0074

日本国東京都千代田区九段南二丁目4番4号

ハリファックス九段ビル4階

氏 名 弁理士 岡田 数彦

電話番号 03-5275-3533



3. 出願国名 PCT



(1,500円)

尚、委任状は同日付提出の平成9年特許願第21443号に関する  
優先権証明願 (PCT) に添付のものを援用する。

# 委任状

平成10年2月2日

私は、識別番号100097928（弁理士）岡田 数彦氏を以て代理人として定め、平成9年特許願第21443号、平成9年特許願第21444号及び平成9年特許願第182117号の優先権証明の請求に関する手続きを委任致します。

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 三菱化学株式会社

代表者 三浦 昭



優先権証明願 (P C T)



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成9年特許願第182117号

2. 請求人

識別番号 100097928

住 所 〒102-0074

日本国東京都千代田区九段南二丁目4番4号

ハリファックス九段ビル4階

氏 名 弁理士 岡田 数彦

電話番号 03-5275-3533



3. 出願国名 P C T



1,000円



500円

(1,500円)

尚、委任状は同日付提出の平成9年特許願第21443号に関する  
優先権証明願 (P C T) に添付のものを援用する。



# 委任状

平成10年2月2日

私は、識別番号100097928（弁理士）岡田 数彦氏を以て代理人として定め、平成9年特許願第21443号、平成9年特許願第21444号及び平成9年特許願第182117号の優先権証明の請求に関する手続きを委任致します。

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 三菱化学株式会社

代表者 三浦 昭

